

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO  
10/086873  
03/04/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-368156

[ST.10/C]:

[JP2001-368156]

出 願 人

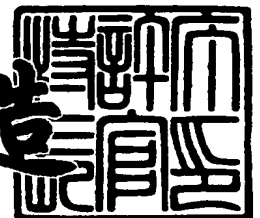
Applicant(s):

花王株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116569

【書類名】 特許願

【整理番号】 101K0236

【提出日】 平成13年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C233/36

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 井上 勝久

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 香春 武史

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 加藤 徹

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100063897

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 馨

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

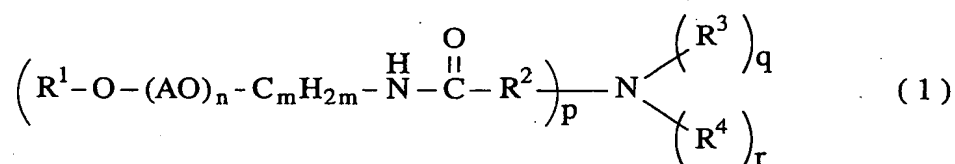
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アミドアミン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表されるアミン、その酸塩又はその第 4 級アンモニウム塩。

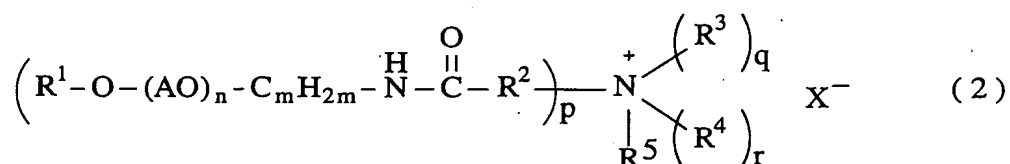
【化 1】



[式中、 $R^1$ は炭素数 8～40 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、 $A$ は炭素数 2～3 のアルキレン基、 $n$ は平均値で 0～30 の数、 $m$ は 2～3 の整数、 $R^2$ は炭素数 1～5 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基、 $R^3$ 及び  $R^4$ は同一又は異なって、水素原子或いは炭素数 1～5 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基、あるいは炭素数 6～28 のアリール基又はアリールアルキル基を示し、更に  $R^3$ と  $R^4$ は単独で或いは結合して環を形成してもよい。 $p$ は 1～3 の整数、 $q$ 及び  $r$ は 0～2 の整数で、 $p+q+r$ は 3 である。尚、 $n \times p$  個の  $A$ 、 $p$  個の  $R^1$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $R^2$ 、 $q$  個の  $R^3$ 、 $r$  個の  $R^4$ は同一でも異なってもよい。]

【請求項 2】 一般式 (2) で表される化合物である請求項 1 記載の第 4 級アンモニウム塩。

【化 2】



[式中、 $R^1$ 、 $A$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  は前記の意味を示す。 $R^5$ は炭素数 1～5 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、 $X^-$ は陰イオン基を示す。]

【請求項 3】  $R^1$  が炭素数 10～28 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、 $R^2$  が炭素数 1～3 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基、 $p$  が 1～2 の整数である請求項 1 又は 2 記載のアミン、その酸塩又はその第 4 級アンモニウム塩。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のアミン、その酸塩又はその第 4 級アンモニウム塩からなる界面活性剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維に対して優れた柔軟性を示し、毛髪に対して優れた柔軟性と平滑性を付与でき、さらに生分解性や魚毒性、藻類毒性等の環境安全性が良好な、新規アミン、その酸塩又はその第 4 級アンモニウム塩に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

繊維や毛髪のコンディショニング剤として、従来、種々の陽イオン界面活性剤やアミンの酸塩が使用されている。その際に求められる性能は、例えば繊維柔軟剤では、仕上がり時の風合いや柔らかさであり、また毛髪化粧料では、湿润時から乾燥後までの毛髪に対する油性感、柔軟性、滑らかさである。

【0003】

このような要求性能から、従来は、界面活性剤として長鎖アルキル基を有する第 4 級アンモニウム塩、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライドやジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等が用いられている。

【0004】

しかしながら、上記第 4 級アンモニウム塩は、処理後の残存物が河川等の自然界に放出された場合、生分解されずに蓄積したり、魚や藻類等の水棲生物に対して悪影響を及ぼす等の環境安全性の問題がある。この改良品として、メチルビス（硬化牛脂アルカノイルオキシエチル）-2-ヒドロキシエチルアンモニウムメチルサルフェートやジメチルビス（アルカノイルオキシエチル）アンモニウムクロライド等の第 4 級アンモニウム塩、ジメチルアミノプロピル-オクタデカンア

ミド等の第3級アミンの酸塩が上市されている。しかしこれらのものは、生分解性は改善されているが、柔軟性、環境安全性が十分満足のいく基剤とはいえない。

## 【0005】

本発明の課題は、繊維に対して優れた柔軟性を示し、毛髪に対しては優れた柔軟性と平滑性を付与でき、さらに生分解性や魚毒性、藻類毒性等の環境安全性が良好な化合物を提供することである。

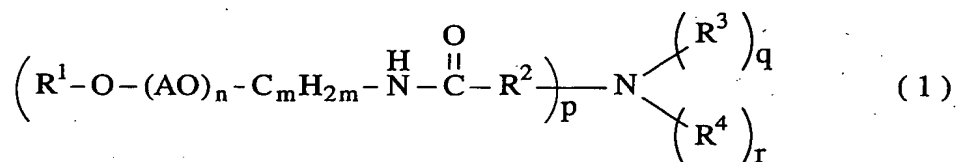
## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式(1)で表されるアミン(以下アミン(1)という)、その酸塩又はその第4級アンモニウム塩、特に一般式(2)で表される第4級アンモニウム塩(以下第4級アンモニウム塩(2)という)、及びこれらからなる界面活性剤を提供する。

## 【0007】

## 【化3】

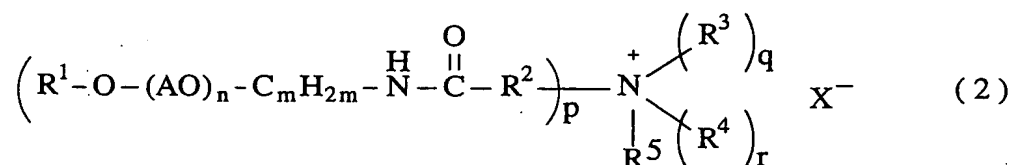


## 【0008】

[式中、 $R^1$ は炭素数8～40の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、Aは炭素数2～3のアルキレン基、nは平均値で0～30の数、mは2～3の整数、 $R^2$ は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一又は異なって、水素原子或いは炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基、あるいは炭素数6～28のアリール基又はアリールアルキル基を示し、更に $R^3$ と $R^4$ は単独で或いは結合して環を形成してもよい。pは1～3の整数、q及びrは0～2の整数で、 $p+q+r$ は3である。尚、 $n \times p$ 個のA、p個の $R^1$ 、n、m及び $R^2$ 、q個の $R^3$ 、r個の $R^4$ は同一でも異なってもよい。]

【0009】

【化4】



【0010】

〔式中、 $R^1$ 、 $A$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は前記の意味を示す。 $R^5$ は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、 $X^-$ は陰イオン基を示す。〕

【0011】

【発明の実施の形態】

一般式(1)及び一般式(2)において、 $R^1$ は炭素数10～28の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、更に炭素数12～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、特に炭素数12～24の直鎖アルキル基が好ましい。 $n$ はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、平均値で0～20の数が好ましく、5以下がより好ましい。 $R^2$ は炭素数1～3の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基が好ましく、炭素数1～3の直鎖アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【0012】

$R^3$ 及び $R^4$ は炭素数1～3の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、あるいは炭素数6～10のアリール基又はアリールアルキル基が好ましく、特に炭素数1～2の直鎖のアルキル基又はヒドロキシアルキル基が好ましい。 $R^3$ と $R^4$ が結合して環を形成する場合には総炭素数4～10が好ましく、5員環、6員環が特に好ましい。 $p$ は1又は2の整数が好ましく、1が特に好ましい。 $R^5$ は炭素数1～3の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はヒドロキシアルキル基が好ましく、さらにメチル基、エチル基が好ましい。

【0013】

$X^-$ は陰イオン基を示すが、ハロゲンイオン、サルフェートイオン、水酸基で

置換されていても良い炭素数 1 ～ 4 のカルボキシレートイオン、又は炭素数 1 ～ 4 のアルキルサルフェートイオンが好ましく、更に  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$  がより好ましい。

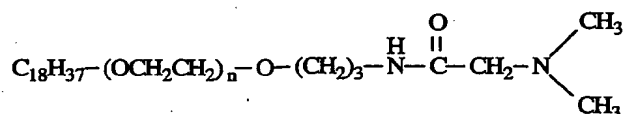
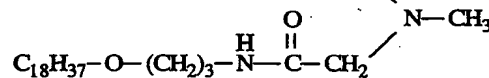
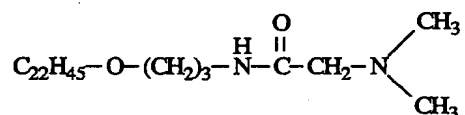
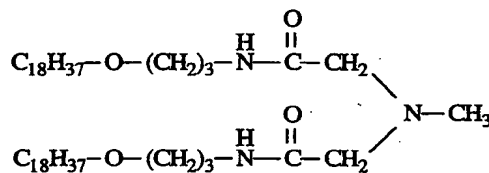
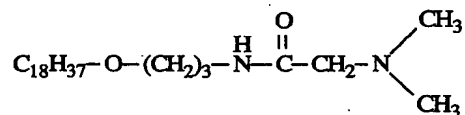
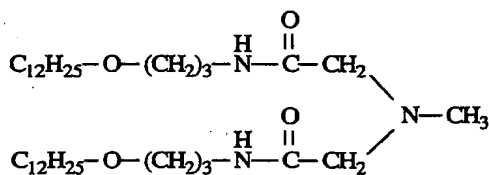
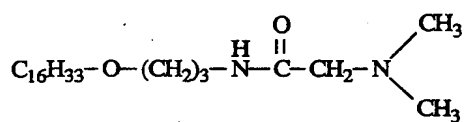
【 0 0 1 4 】

アミン (1) としては、例えば次のようなものが挙げられる。

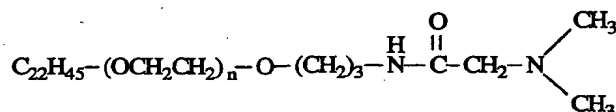
【 0 0 1 5 】



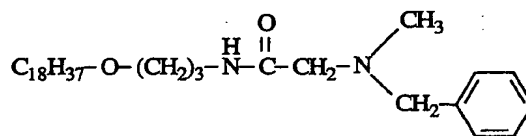
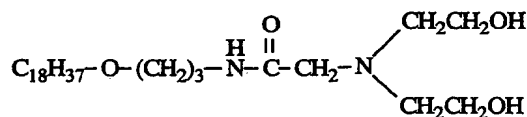
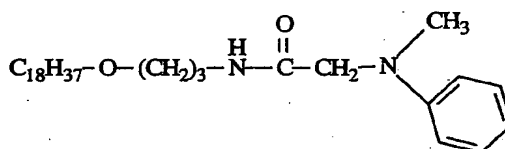
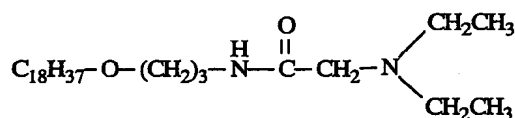
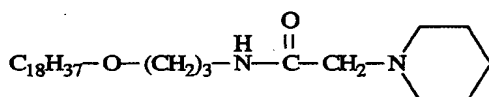
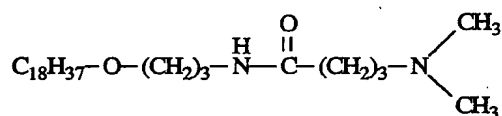
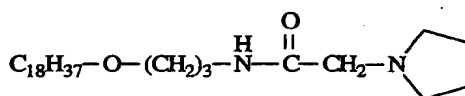
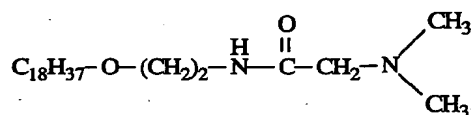
【化5】



(n = 平均付加モル数 2)



(n = 平均付加モル数 3)



【0016】

アミン(1)の酸塩は、アミン(1)を無機酸及び有機酸から選ばれる一種以上で中和して得られる。無機酸としては、塩酸、硫酸及びリン酸等が挙げられる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸等の短鎖モノカルボン酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸

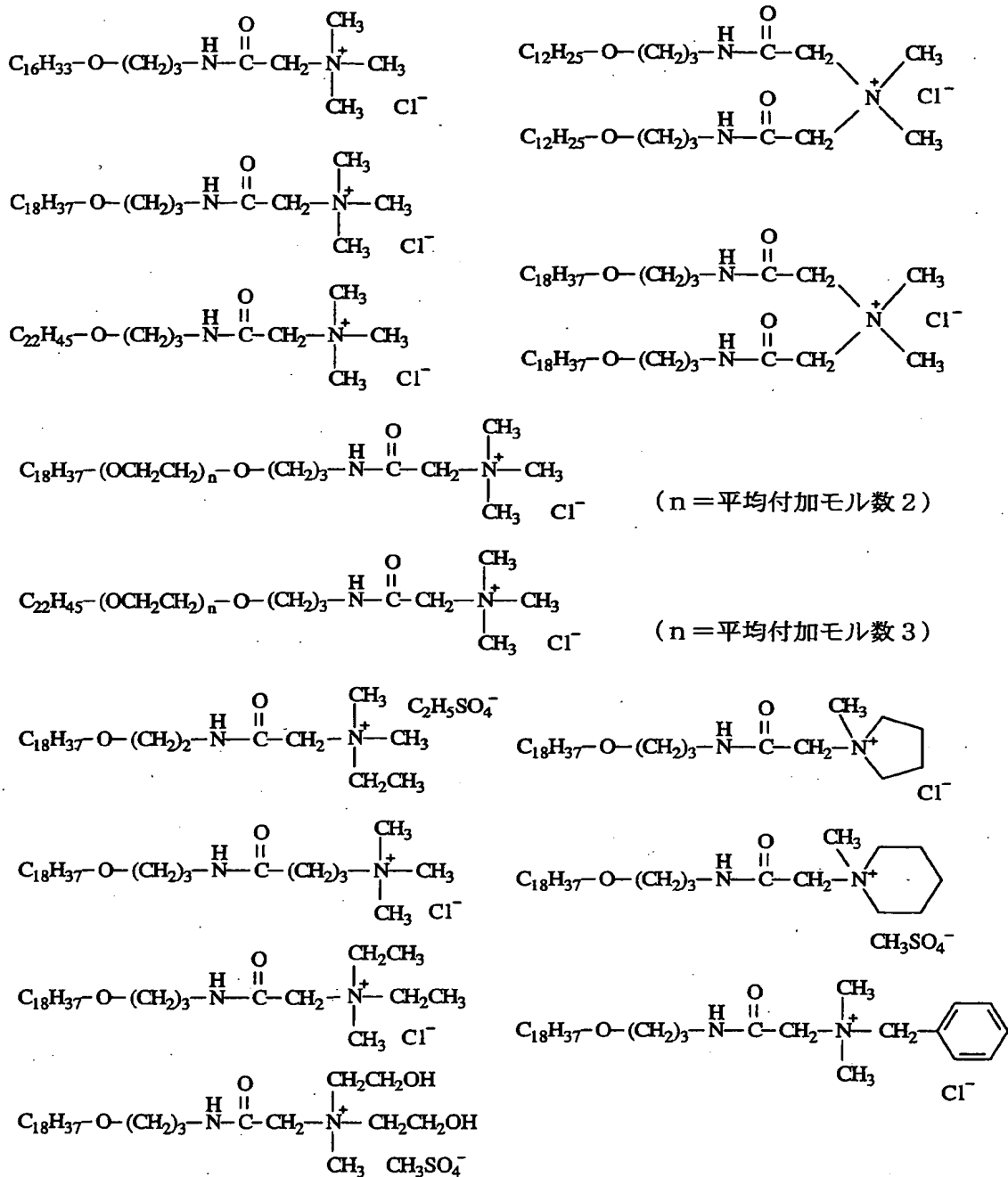
等の長鎖モノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ丙烯酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；ポリグルタミン酸等のポリカルボン酸；グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸；アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルリン酸エステル等が挙げられる。これらの中で、無機酸、短鎖モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、酸性アミノ酸が好ましく、更に塩酸、硫酸、酢酸、コハク酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルタミン酸がより好ましい。

【0017】

第4級アンモニウム塩（2）としては、例えば次のようなものが挙げられる。

【0018】

【化 6】



【0019】

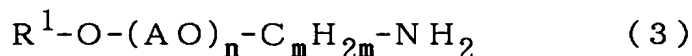
アミン (1)、その酸塩又はその第4級アンモニウム塩は、次の製造法 1、2 及び 3 により製造することができる。

【0020】

<製造法 1>

## ・製造法 1-1

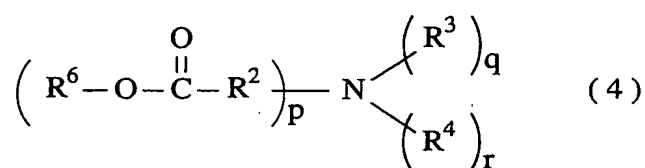
一般式 (3)

(式中、 $R^1$ 、A、n 及び m は前記と同じ意味を示す。)

で表される一級アミン (以下一級アミン (3) という) と、一般式 (4)

【0021】

【化 7】



【0022】

(式中、 $R^6$  は水素原子、又は炭素数 1~4 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示し、 $R^2$ 、p、 $R^3$ 、 $R^4$ 、q 及び r は前記と同じ意味を示す。)

で表されるアミノ化合物 (以下アミノ化合物 (4) という) を、必要に応じて触媒を使用して反応させてアミド化を行い、アミン (1) を得る方法。

## ・製造法 1-2

製造法 1-1 で得られたアミン (1) を酸で中和することにより、対応するアミンの酸塩を得る方法。

## ・製造法 1-3

製造法 1-1 で得られたアミン (1) と、一般式 (5)

(式中、 $R^5$  及び X は前記と同じ意味を示す。)

で表される 4 級化剤 (以下 4 級化剤 (5) という) を反応させ、更に必要に応じて塩交換を行い、第 4 級アンモニウム塩を得る方法。

【0023】

&lt;製造法 2&gt;

## ・製造法 2-1

一級アミン (3) と、一般式 (6)

【0024】

【化8】



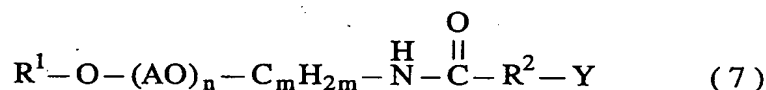
【0025】

(式中、 $R^7$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、 $Y$ はハロゲン原子、 $R^2$ は前記と同じ意味を示す。)

で表されるハロエステル(以下ハロエステル(6)という)を、必要に応じてアルコール触媒を使用して反応させてアミド化を行い、一般式(7)

【0026】

【化9】



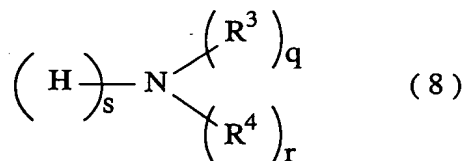
【0027】

(式中、 $R^1$ 、 $A$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $R^2$ 及び $Y$ は前記と同じ意味を示す。)

で表されるハロアミド化合物(以下ハロアミド化合物(7)という)を得、更に、このハロアミド化合物と一般式(8)

【0028】

【化10】



【0029】

(式中、 $s = 3 - q - r$ であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $q$ 及び $r$ は前記と同じ意味を示す。)

で表されるアミン(以下アミン(8)という)とを、必要に応じてアルカリ剤を

添加してアミノ化反応させ、更に必要に応じて脱塩処理を行い、アミン（１）を得る方法。

・製造法 2-2

製造法 2-1 で得られたアミン（１）を、製造法 1-2 と同様に酸で中和して、対応するアミンの酸塩を得る方法。

・製造法 2-3

製造法 2-1 で得られたアミン（１）を、製造法 1-3 と同様に 4 級化して、対応する第 4 級アンモニウム塩を得る方法。

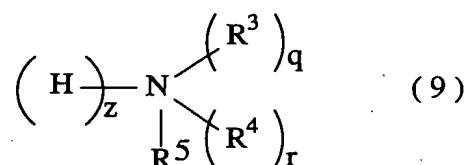
【0030】

<製造法 3>

ハロアミド化合物（７）と一般式（９）

【0031】

【化 1 1】



【0032】

（式中、 $z = 2 - q - r$ であり、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $q$ 及び $r$ は前記と同じ意味を示す。）

で表されるアミン（以下アミン（９）という）とを、必要に応じてアルカリ剤を添加して反応させ、更に必要に応じて塩交換を行い、第 4 級アンモニウム塩を得る方法。

【0033】

以下アミン（１）、対応する酸塩及び第 4 級アンモニウム塩の製造法の詳細を説明する。

【0034】

製造法 1-1 においては、まず、一級アミン（３）と、この一級アミン（３）

に対し 0.5～3 当量、好ましくは 0.9～1.5 当量のアミノ化合物 (4) を用いて、50～250℃、好ましくは 70～230℃の温度で、必要であれば触媒を用い、0.5～20 時間かけてアミド化を行い、アミン (1) を得る。

## 【0035】

ここで用いられる一級アミン (3) としては、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール等の長鎖アルコールやこれらのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物にアクリロニトリルを用いてシアノエチル化し、次いで触媒を用いて水素添加して得られたもの、又は前記の長鎖アルコールへのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物の末端 OH をハロゲン化し、次いでアンモニアと反応させて得られる N-アルキルポリオキシエチレンアミン、N-アルキルポリオキシプロピレンアミン等が挙げられる。

## 【0036】

また、アミノ化合物 (4) としては、N, N-ジメチルグリシン、3- (ジメチルアミノ) プロピオン酸、4- (ジメチルアミノ) ブタン酸、N, N-ジエチルグリシン、3- (ジエチルアミノ) プロピオン酸、4- (ジエチルアミノ) ブタン酸、N- (2-ヒドロキシエチル) -N-メチルグリシン、3- (N- (2-ヒドロキシエチル) -N-メチルアミノ) プロピオン酸、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) グリシン、メチルイミノジ酢酸、エチルイミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ピロリジニル酢酸、N-メチル-N-フェニルアミノ酢酸、N-メチル-N-トリルアミノ酢酸等や、これらのメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

## 【0037】

アミド化の触媒としては、前記のメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等の場合に、一般的なアルコール触媒を使用でき、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等が挙げられる。

## 【0038】

製造法 1-2 においては、上記のようにして得られたアミン (1) と、このアミン (1) に対し 0.5～3 当量、好ましくは 0.9～1.5 当量の前記に示し

たような酸を用いて、0～100℃、好ましくは20～95℃の温度で、必要であれば水やメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、アセトン等の溶媒を用いて中和を行い、対応するアミン（1）の酸塩を得ることができる。

## 【0039】

製造法1-3においては、上記のようにして得られたアミン（1）と、このアミン（1）に対し0.5～3倍モル、好ましくは0.9～1.5倍モルの4級化剤（5）を用いて、20～140℃、好ましくは40～120℃の温度で0.5～20時間かけて無溶媒あるいは溶媒中で4級化を行い、その後、常法に従い後処理を行い、更に必要ならばイオン交換樹脂等を用いて塩交換を行えば、必要な対イオンを有する第4級アンモニウム塩を得ることができる。

## 【0040】

ここで用いられる4級化剤（5）としては、メチルクロライド等の低級アルキルハライド、ジメチル硫酸やジエチル硫酸等のジ低級アルキル硫酸等が挙げられる。

## 【0041】

4級化反応の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等が挙げられる。

## 【0042】

製造法2-1においては、まず、一級アミン（3）と、この一級アミン（3）に対し0.5～3倍モル、好ましくは0.95～1.5倍モルのハロエステル（6）を用いて、-10～100℃、好ましくは0～70℃の温度で、必要に応じてアルコール触媒を用い、また必要であれば溶媒を用いて、1～40時間かけてアミド化を行い、ハロアミド化合物（7）を得る。

## 【0043】

次いで、このハロアミド化合物（7）に対し0.5～20当量、好ましくは0.9～5当量のアミン（8）を用いて、0～120℃、好ましくは10～80℃の温度で、必要に応じてアルカリ剤を添加し、また必要であれば溶媒を用いて、1～40時間かけてアミノ化反応させ、更に必要に応じて脱塩処理を行い、アミ



ン(1)を得ることができる。

【0044】

ここで用いられるハロエステル(6)としては、モノクロロ酢酸、3-クロロプロピオン酸、4-クロロ酪酸等のメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等が挙げられる。

【0045】

また、アミン(8)としては、ジメチルアミン、モノメチルアミン、アンモニア、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、メチルエチルアミン、メチルエタノールアミン、ピロリジン、N-メチルアニリン、メチルトリルアミン等が挙げられる。

【0046】

アルコール触媒としては、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等が挙げられる。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。アルカリ剤としては、NaOH、KOH、炭酸Na、炭酸水素Na等が挙げられる。

【0047】

製造法2-2においては、上記のようにして得られたアミン(1)を、製造法1-2と同様に酸を用いて中和を行い、対応するアミン(1)の酸塩を得ることができる。

【0048】

製造法2-3においては、上記のようにして得られたアミン(1)を、製造法1-3と同様に4級化して、第4級アンモニウム塩を得ることができる。

【0049】

製造法3においては、ハロアミド化合物(7)と、このハロアミド化合物に対し0.5~20当量、好ましくは0.9~5当量のアミン(9)を用いて、20~140℃、好ましくは30~120℃の温度で、必要に応じてアルカリ剤を添加し、また必要であれば溶媒を用いて、0.5~20時間かけて反応させ、必要に応じて脱塩処理を行い、その後、常法に従い後処理を行い、更に必要ならばイオン交換樹脂等を用いて塩交換を行えば、必要な対イオンを有する第4級アンモ

ニウム塩を得ることができる。

【0050】

ここで用いられるアミン(9)としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミン、モノメチルアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、メチルエチルアミン、メチルエタノールアミン、ピロリジン、N-メチルアニリン、メチルトリルアミン等が挙げられる。

【0051】

溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等が挙げられる。アルカリ剤としては、NaOH、KOH、炭酸Na、炭酸水素Na等が挙げられる。

【0052】

本発明のアミン(1)、その酸塩及びその第4級アンモニウム塩は核磁気共鳴スペクトル、赤外線吸収スペクトルでその構造を確認することができる。

【0053】

本発明のアミン(1)、その酸塩及びその第4級アンモニウム塩は、新規な界面活性剤であり、繊維に対して優れた柔軟性と、毛髪に対しては優れた柔軟性と平滑性を付与でき、生分解性や魚毒性、藻類毒性等の環境安全性に優れた基剤として有用である。すなわち、繊維用柔軟剤や毛髪化粧料であるヘアーリンス、ヘアトリートメント等に使用することが出来る。

【0054】

【実施例】

実施例1

攪拌機、温度計を具備したオートクレーブに、オクタデカノール270.5gと水酸化カリウム0.1gを入れ、温度120℃、真空度2.6kPaで1時間の脱水を行った後、60℃の温度まで冷却してアクリロニトリル58.4gを1時間かけて導入し、1時間保持して反応を完結させた。次に、ラネーニッケル1.9gと水酸化ナトリウム0.3g、イオン交換水16.1gを入れ、130℃の温度で水素化還元反応を3時間で行った後、濾過して触媒を除去した。さらに

、蒸留精製して対応する3-オクタデシルオキシプロピルアミン294.3gを得た。

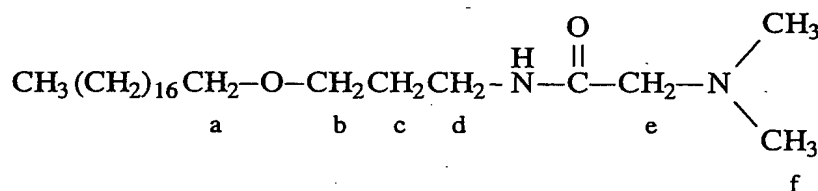
## 【0055】

次に、攪拌機、温度計、脱水管、窒素導入管を具備した4つ口フラスコに、3-オクタデシルオキシプロピルアミン262.1gとN,N-ジメチルグリシン82.5gを仕込み、180℃まで昇温した。生成する水を留去しながらそのままの温度で8時間反応させた後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、淡黄色粉末の目的物（以下アミンiという）297.1gを得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、アミンiは以下の構造を示すことを確認した。

## 【0056】

## 【化12】



## 【0057】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS)

a 3.40 ppm (t, 2H)

b 3.48 ppm (t, 2H)

c 1.78 ppm (m, 2H)

d 3.38 ppm (m, 2H)

e 2.94 ppm (s, 2H)

f 2.28 ppm (s, 6H)

・IRスペクトル (KBr錠剤)

1655 cm<sup>-1</sup>、1529 cm<sup>-1</sup>、1122 cm<sup>-1</sup>

## 実施例2

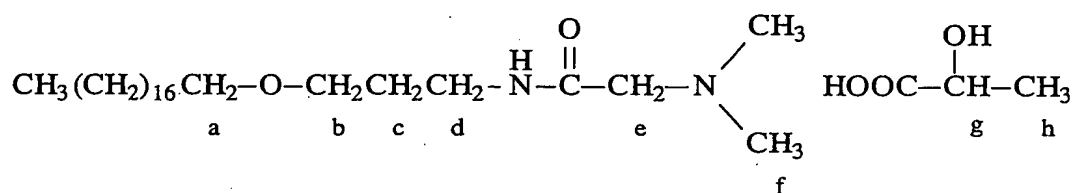
2リットルのビーカーに、実施例1と同様の方法で得たアミンi 82.5g

と50%乳酸水溶液36.0g、イオン交換水900gを入れ、60℃の温度で2時間攪拌して中和した後、凍結乾燥を行い、白色粉末の目的物（アミン i の乳酸塩）100.4gを得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、アミン i の乳酸塩は以下の構造を示すことを確認した。

【0058】

【化13】



【0059】

・ $^1\text{H}$ -NMRスペクトル（ $\text{CDCl}_3$ 、内部標準TMS）

a 3.40 ppm (t, 2H)

b 3.49 ppm (t, 2H)

c 1.79 ppm (m, 2H)

d 3.36 ppm (m, 2H)

e 3.31 ppm (s, 2H)

f 2.57 ppm (s, 6H)

g 4.20 ppm (q, 1H)

h 1.41 ppm (w, 3H)

・IRスペクトル（KBr錠剤）

1684  $\text{cm}^{-1}$ 、1589  $\text{cm}^{-1}$ 、1122  $\text{cm}^{-1}$

### 実施例3

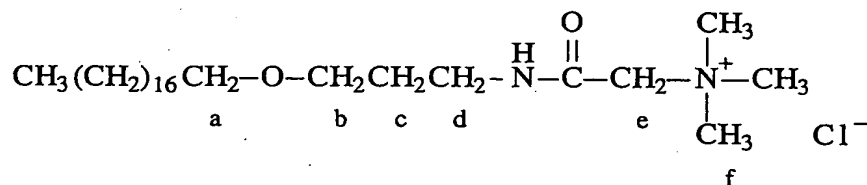
攪拌機、温度計を具備したオートクレーブに、実施例1と同様の方法で得たアミン i 82.5g、メチルクロライド12.1g、イソプロピルアルコール41.3gを入れ、90℃で7時間反応させた後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、淡黄色粉末の目的物（以下第4級アンモニウム塩 i という）80.5gを

得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、第4級アンモニウム塩 i は以下の構造を示すことを確認した。

【0060】

【化14】



【0061】

・ $^1\text{H}$ -NMRスペクトル ( $\text{CDCl}_3$ 、内部標準TMS)

- a 3.38 ppm (t, 2H)
- b 3.45 ppm (t, 2H)
- c 1.78 ppm (m, 2H)
- d 3.30 ppm (m, 2H)
- e 4.17 ppm (s, 2H)
- f 3.36 ppm (s, 9H)

・IRスペクトル (KBr錠剤)

1682  $\text{cm}^{-1}$ 、1560  $\text{cm}^{-1}$ 、1120  $\text{cm}^{-1}$

#### 実施例4

オクタデカノールの代わりにドコサノール326.6gを使用した以外は実施例1と同様の原料と条件で、対応する3-ドコシルオキシプロピルアミン345.3gを得た。

【0062】

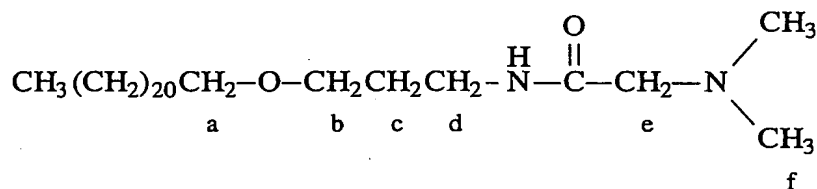
次に、攪拌機、温度計、脱水管、窒素導入管を具備した4つ口フラスコに、3-ドコシルオキシプロピルアミン307.0gとN,N-ジメチルグリシンエチルエステル110.2gを仕込み、触媒として28%ナトリウムメチラートのメタノール溶液3.1gを添加して、100℃、3時間で生成するエタノールを留去しながら反応させた後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、淡黄色粉末の目

的物（以下アミンiiという）348.8gを得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、アミンiiは以下の構造を示すことを確認した。

【0063】

【化15】



【0064】

・ $^1\text{H}$ -NMRスペクトル（ $\text{CDCl}_3$ 、内部標準TMS）

a 3.39 ppm (t, 2H)

b 3.47 ppm (t, 2H)

c 1.78 ppm (m, 2H)

d 3.37 ppm (m, 2H)

e 2.94 ppm (s, 2H)

f 2.28 ppm (s, 6H)

・IRスペクトル（KBr錠剤）

1658  $\text{cm}^{-1}$ 、1531  $\text{cm}^{-1}$ 、1124  $\text{cm}^{-1}$

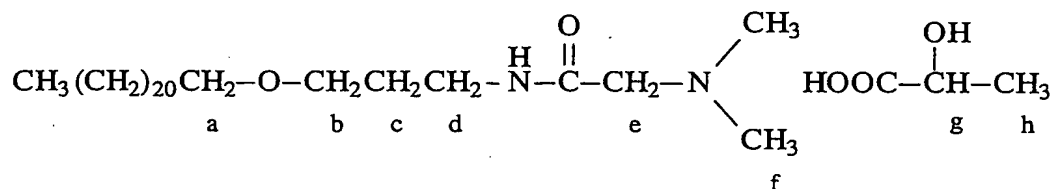
#### 実施例5

2リットルのビーカーに、実施例4と同様の方法で得たアミンii 93.8gと50%乳酸水溶液36.0g、イオン交換水900gを入れ、70℃の温度で2時間攪拌して中和した後、凍結乾燥を行い、白色粉末の目的物（アミンiiの乳酸塩）111.8gを得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、アミンiiの乳酸塩は以下の構造を示すことを確認した。

【0065】

【化 16】



【0066】

・ $^1\text{H}$ -NMRスペクトル ( $\text{CDCl}_3$ 、内部標準TMS)

a 3.41 ppm (t, 2H)

b 3.48 ppm (t, 2H)

c 1.78 ppm (m, 2H)

d 3.36 ppm (m, 2H)

e 3.30 ppm (s, 2H)

f 2.58 ppm (s, 6H)

g 4.19 ppm (q, 1H)

h 1.41 ppm (w, 3H)

・IRスペクトル (KBr錠剤)

1684  $\text{cm}^{-1}$ 、1591  $\text{cm}^{-1}$ 、1121  $\text{cm}^{-1}$ 

## 実施例 6

攪拌機、温度計、脱水管、滴下ロートを具備した4つ口フラスコに、実施例4と同様の方法で得た3-ドコシルオキシプロピルアミン383.69g、メタノール1000g、触媒として28%ナトリウムメチラートのメタノール溶液9.6gを入れ、20~30℃に保ちながらクロロ酢酸メチルエステル113.9gを1時間で滴下した後、24時間反応させた。反応後、析出してきた結晶を濾過し、さらにメタノール1000gで洗浄を行い、乾燥後、白色粉末の2-クロロ-N-(3-ドコシルオキシプロピル)-アセトアミド432.6gを得た。

【0067】

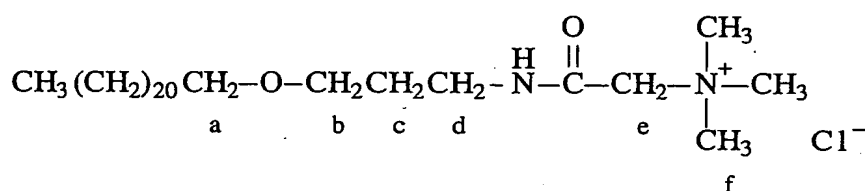
次に、攪拌機、温度計を具備したオートクレーブに、上記の2-クロロ-N-(3-ドコシルオキシプロピル)-アセトアミド138.1gとトリメチルアミ

ン 21. 3 g、イソプロピルアルコール 69. 1 g を入れ、65℃で5時間反応させた。反応後、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物（以下第4級アンモニウム塩 ii という）148. 0 g を得た。

$^1\text{H}$ -NMR スペクトル、IR スペクトルから、第4級アンモニウム塩 ii は以下の構造を示すことを確認した。

【0068】

【化 17】



【0069】

・ $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>、内部標準 TMS)

a    3. 39 ppm (t、2H)

b    3. 45 ppm (t、2H)

c    1. 78 ppm (m、2H)

d    3. 30 ppm (m、2H)

e    4. 17 ppm (s、2H)

f    3. 36 ppm (s、9H)

・IR スペクトル (KBr 錠剤)

1682 cm<sup>-1</sup>、1561 cm<sup>-1</sup>、1121 cm<sup>-1</sup>

#### 実施例 7

攪拌機、温度計、脱水管、滴下ロートを具備した4つ口フラスコに、実施例 1 と同様の方法で得た 3-オクタデシルオキシプロピルアミン 327. 6 g、メタノール 900 g、触媒として 28% ナトリウムメチラートのメタノール溶液 3. 9 g を入れ、15~25℃に保ちながらクロロ酢酸メチルエステル 113. 9 g を1時間で滴下した後、30時間反応させた。反応後、析出してきた結晶を濾過し、さらにメタノール 300 g で洗浄を行い、乾燥後、白色粉末の 2-クロロ-



N-(3-オクタデシルオキシプロピル)-アセトアミド 371.8 g を得た。

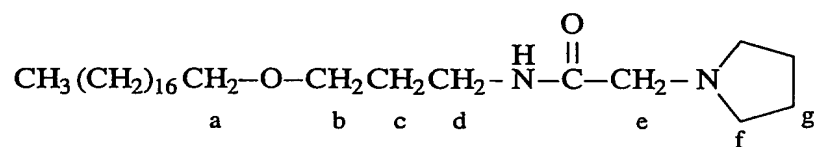
【0070】

次に、攪拌機、温度計、冷却管を具備した4つ口フラスコに、上記の2-クロロ-N-(3-オクタデシルオキシプロピル)-アセトアミド 161.6 g とピロリジン 170.69 g、イソプロピルアルコール 400 g を入れ、40℃で6時間反応させた。反応後、48.3%水酸化ナトリウム水溶液 33.1 g、イオン交換水 50 g を添加した後、減圧下で過剰のピロリジンと溶媒を留去した。更に、脱塩、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物（以下アミンiiiという） 124.8 g を得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、アミンiiiは以下の構造を示すことを確認した。

【0071】

【化18】



【0072】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS)

a 3.40 ppm (t, 2H)

b 3.47 ppm (t, 2H)

c 1.79 ppm (m, 2H)

d 3.33 ppm (m, 2H)

e 3.14 ppm (s, 2H)

f 2.60 ppm (m, 4H)

g 1.80 ppm (m, 4H)

IRスペクトル (KBr錠剤)

1655 cm<sup>-1</sup>、1522 cm<sup>-1</sup>、1122 cm<sup>-1</sup>

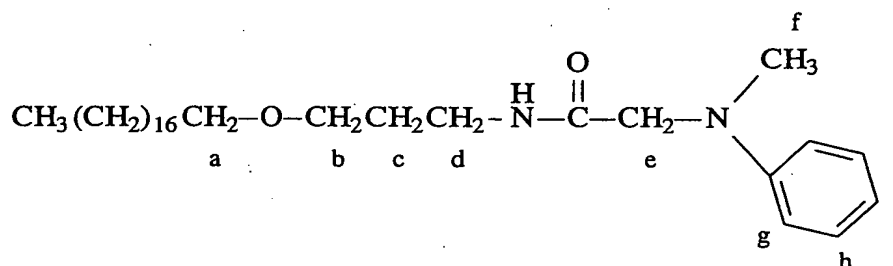
実施例 8

攪拌機、温度計、冷却管を具備した4つ口フラスコに、実施例7と同様の方法で得た2-クロロ-N-(3-オクタデシルオキシプロピル)-アセトアミド161.6gとN-メチルアニリン257.2g、イソプロピルアルコール395gを入れ、60~70℃で30時間反応させた。反応後、48.3%水酸化ナトリウム水溶液33.1g、イオン交換水80gを添加した後、減圧下で過剰のN-メチルアニリンと溶媒を留去した。更に、脱塩、アセトンによる晶析を行い、乾燥後、白色粉末の目的物（以下アミンivという）151.4gを得た。

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル、IRスペクトルから、アミンivは以下の構造を示すことを確認した。

【0073】

【化19】



【0074】

・ $^1\text{H}$ -NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS)

- a 3.40 ppm (t, 2H)
- b 3.49 ppm (t, 2H)
- c 1.81 ppm (m, 2H)
- d 3.35 ppm (m, 2H)
- e 3.86 ppm (s, 2H)
- f 3.00 ppm (s, 3H)
- g 6.73 ppm (w, 2H)
- h 7.27 ppm (m, 2H)
- i 6.85 ppm (t, 1H)

・IRスペクトル (KBr錠剤)

$1653\text{ cm}^{-1}$ 、 $1523\text{ cm}^{-1}$ 、 $1122\text{ cm}^{-1}$

#### 実施例 9

オクタデカノールの代わりにオクタデカノールのエチレンオキサイド平均 3.1 モル付加物 407.1 g を使用し、蒸留精製は行わなかった以外は実施例 1 と同様の原料と条件で対応するエーテル一級アミン 445.6 を得た。

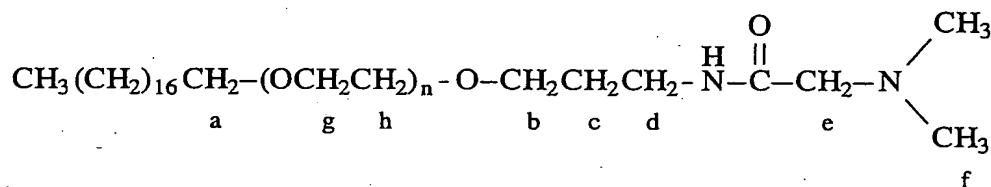
#### 【0075】

次に、攪拌機、温度計、脱水管、窒素導入管を具備した 4 つ口フラスコに、上記のエーテル一級アミン 232.1 g と N, N-ジメチルグリシン 72.2 g を仕込み、 $190^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。生成する水を留去しながらそのままの温度で 8 時間反応させた後、水洗により過剰の N, N-ジメチルグリシンを除去し、淡黄色固体の目的物（以下アミン v という）297.1 g を得た。

$^1\text{H}$ -NMR スペクトル、IR スペクトルから、アミン v は以下の構造を示すことを確認した。

#### 【0076】

#### 【化 20】



n = 平均 3.1 モル付加物

#### 【0077】

$^1\text{H}$ -NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ 、内部標準 TMS)

a	3.40 ppm (t, 2H)
b	3.48 ppm (t, 2H)
c	1.79 ppm (m, 2H)
d	3.38 ppm (m, 2H)
e	2.94 ppm (s, 2H)
f	2.27 ppm (s, 6H)
g, h	3.50 ~ 3.65 ppm (12.4H)

・ I R スペクトル ( K B r 錠剤 )

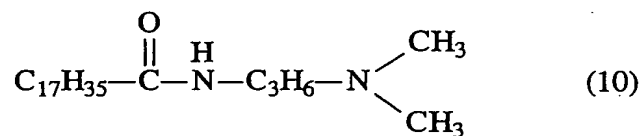
$1655\text{ cm}^{-1}$ 、 $1527\text{ cm}^{-1}$ 、 $1120\text{ cm}^{-1}$

実施例 10 ~ 11、比較例 1

実施例 1 及び 9 で得られたアミン i 及び v、及び式 (10) で表される比較アミン (日光ケミカルズ (株) 製の NIKKOL アミドアミン MPS) を用い、表 1 に示す組成のヘアリンス剤を常法により製造した。これらのヘアリンス剤について、下記の方法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

【 化 2 1 】



【 0 0 7 9 】

< 評価方法 >

・ 乳化性

ヘアリンス剤を製造後、室温 (25℃)、3 時間放置後の乳化状態を下記基準で評価した。

【 0 0 8 0 】

○ ; 乳化ゲルが安定に保たれている

△ ; 若干分離

× ; 分離

・ 乳化物保存安定性

ヘアリンス剤の保存の加速試験として 50℃、3 週間保存して、ゲル乳化状態を下記基準で評価した。

【 0 0 8 1 】

○ ; 乳化ゲルが安定に保たれている

△ ; 若干分離

× ; 分離

・毛髪への塗布時、濯ぎ時及び乾燥後の性能

コールドパーマ等の化学処理をしたことのない日本人女性の毛髪20g（長さ20cm，平均直径60 $\mu$ m）を束ね、シャンプー5gを用いて洗浄した。このシャンプー組成は、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数12）エーテル硫酸ナトリウム（エチレンオキシド平均付加モル数2.5）15%、ジエタノールアミド3%、残部は水である。

【0082】

その後、調製したヘアリンス剤の50℃、3週間保存品2.0gを均一に塗布し、30秒間約40℃の流水で濯いだ。この塗布時、濯ぎ時のリッチ感とその持続性、柔軟性、平滑性、及び乾燥後の柔らか感、櫛通り感について、専門パネラー5人で、下記基準で官能評価した。

【0083】

- A；4人以上が効果あると回答
- B；3人が効果あると回答
- C；2人が効果あると回答
- D；1人以下が効果あると回答

【0084】

【表 1】

		実 施 例		比較例
		10	11	1
ヘ ア リ ン ス 剤 配 合 組 成  (%)	アミン	アミン i 1.5	アミン v 1.5	比較アミン 1.5
	グルタミン酸 (対アミンモル比)	0.8	0.8	0.8
	セタノール* <sup>1</sup>	4.5	4.5	4.5
	パルミチン酸イソプロピル	2	2	2
	ジメチルポリシロキサン* <sup>2</sup>	2	2	2
	プロピレングリコール	1	1	1
	クエン酸(pH調整剤)	適量	適量	適量
	精製水	バランス	バランス	バランス
pH		4.3	4.3	4.3
評 価 結 果	乳化性		○	○
	乳化物保存安定性		○	○
	塗布、 濯ぎ時	リッチ感	A	C
		持続性	A	C
		柔軟性	A	B
		平滑性	A	B
	乾燥後	柔らか感	A	B
		櫛通り感	A	B

\*1: セタノールは、セチルアルコール／ステアリルアルコールの重量比7／3の混合物である。

\*2: 信越化学工業(株)製 KF96A-5000cs

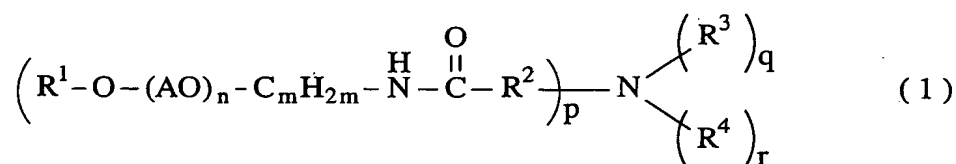
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 繊維に対して優れた柔軟性を示し、毛髪に対しては優れた柔軟性と平滑性を付与でき、さらに生分解性や魚毒性、藻類毒性等の環境安全性が良好な化合物の提供。

【解決手段】 一般式(1)で表されるアミン、その酸塩又はその第4級アンモニウム塩、及びこれらからなる界面活性剤。

【化1】



[式中、 $R^1$ は炭素数8～40のアルキル基又はアルケニル基、Aは炭素数2～3のアルキレン基、nは平均値で0～30の数、mは2～3の整数、 $R^2$ は炭素数1～5のアルキレン基、 $R^3$ 及び $R^4$ は水素原子或いは炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基、あるいは炭素数6～28のアリール基又はアリールアルキル基等、pは1～3の整数、q及びrは0～2の整数で、 $p+q+r$ は3である。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社